


METHOD FOR THE PRODUCTION OF HETEROLEPTIC ORTHO-METALLATED ORGANOMETALLIC COMPOUNDS

Patent number: DE10350606
Publication date: 2005-06-09
Inventor: STOESEL PHILIPP (DE); BACH INGRID (DE);
BUESING ARNE (DE)
Applicant: COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS (DE)
Classification:
- **International:** **C07F15/00; C07F15/00;** (IPC1-7): C07F15/00
- **European:** C07F15/00N3; C07F15/00N5; C07F15/00N6;
C07F15/00N7
Application number: DE20031050606 20031030
Priority number(s): DE20031050606 20031030

Also published as: WO2005042548 (A1)**Report a data error here**

Abstract not available for DE10350606

Abstract of corresponding document: **WO2005042548**

The invention relates to a method for the production of high-purity, heteroleptic, ortho-metallated, organometallic compounds of application as a functional material for colouring components in a wide range of applications within the widest sense of the electronics industry. A method is thus used for the cleavage of a bridged metal dimer with organometallic substances. Dihalo complexes, which may be used as monomers for polymerisations, in particular, may be produced thus.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 50 606 A1 2005.06.09**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 50 606.3

(22) Anmeldetag: 30.10.2003

(43) Offenlegungstag: 09.06.2005

(51) Int Cl.⁷: **C07F 15/00**

(71) Anmelder:

Covion Organic Semiconductors GmbH, 65929
Frankfurt, DE

(72) Erfinder:

Stöbel, Philipp, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Bach,
Ingrid, Dr., 65812 Bad Soden, DE; Büsing, Arne,
Dr., 65929 Frankfurt, DE

(74) Vertreter:

Luderschmidt, Schüler & Partner, Patentanwälte,
65929 Frankfurt

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung heteroleptischer, ortho-metallierter Organometall-Verbindungen

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hochreinen, heteroleptischen, ortho-metallierten Organometall-Verbindungen, die als funktionelle Materialien in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als farbgebende Komponenten finden können. Dabei verwendet man als Verfahren die Spaltung eines verbrückten Metall-Dimers mit metallorganischen Substanzen. Dadurch sind insbesondere auch dihalogenierte Komplexe zugänglich, die als Monomere für Polymerisationen genutzt werden können.

Beschreibung**Stand der Technik**

[0001] Metallorganische Verbindungen – speziell Verbindungen der d⁸-Metalle – werden als funktionelle Materialien in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, für den Einsatz als farbgebende Komponenten benötigt. Bei den auf rein organischen Komponenten basierenden organischen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus siehe: US 4,539,507 und US 5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie beispielsweise die Autoradios mit OLED-Display der Firma Pioneer oder die Digitalkamera mit OLED-Display der Firma Kodak belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Dennoch sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

[0002] Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4–6). Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung solcher Verbindungen eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese Entwicklung allerdings durchsetzen wird, hängt zum einen stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplet-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe thermische Stabilität und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung zu nennen.

[0003] Zum anderen muss ein effizienter chemischer Zugang zu den entsprechenden, hochreinen Metallkomplexen, insbesondere zu Organo-Iridium-Verbindungen, gegeben sein. Dies ist insbesondere unter Berücksichtigung der Knappheit von Iridium von maßgebender Bedeutung für die erfolgreiche Nutzung der genannten Verbindungsklasse.

[0004] In der Literatur sind mehrere Verfahren zur Darstellung bis- und tris-ortho-metallierter Organometall-Verbindungen beschrieben worden, die im Folgenden am Beispiel entsprechender Iridium-Komplexe näher erläutert werden sollen.

[0005] Der nächst liegende Stand der Technik zur Synthese homoleptischer, tris-ortho-metallierter Iridiumkomplexe, wie beispielsweise fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III), ist in WO 02/060910 und der nicht offen gelegten Anmeldung DE 103 14 102.2 beschrieben. Diese Verfahren führen in sehr guten Ausbeuten zu hochreinen Komplexen, bei deren weiteren Aufreinigung auf chromatographische Methoden verzichtet werden kann. Allerdings sind diese Methoden nicht für die Synthese heteroleptischer tris-ortho-metallierter Iridiumkomplexe geeignet, weil die drei Liganden im selben Reaktionsschritt eingeführt werden und unterschiedliche Liganden hier zu Mischungen führen.

[0006] Für die Anwendung sind jedoch auch heteroleptische ortho-metallierte Iridiumkomplexe von großem Interesse: Zunächst einmal können durch die unterschiedlichen Liganden unterschiedliche elektronische Eigenschaften in einen einzigen Komplex inkorporiert werden. So kann durch unterschiedliche Liganden beispielsweise eine Feinabstimmung der Emissionsfarbe und/oder der Ladungstransporteigenschaften erfolgen. Eine weitere Eigenschaft, die diese heteroleptischen Komplexe allgemein zeigen, ist eine höhere Glasktemperatur. Dies ist insbesondere für niedermolekulare Verbindungen ein entscheidender Vorteil, da dies eine Voraussetzung für die Verwendung dieser Verbindungen in OLEDs ist. Weiterhin sind heteroleptische Komplexe im Allgemeinen besser löslich und lassen sich dadurch leichter, beispielsweise durch Umkristallisation, aufreinigen bzw. auch aus Lösung verarbeiten. Insbesondere können heteroleptische Komplexe, die mit zwei polymerisierbaren Gruppen funktionalisiert sind, als Monomere kovalent in Polymere eingebaut werden. Polymere bieten gegenüber aufdampfbaren niedermolekularen Verbindungen den Vorteil, dass sie aus Lösung verarbeitet werden können, was langfristig deutliche Vorteile gegenüber technologisch aufwändigen Vakuum-Aufdampfprozessen bieten sollte. Die Verwendung solcher Iridium-Komplexe in Polymeren wird als nächster Schritt in der Weiterentwicklung lichtemittierender Polymere diskutiert.

[0007] Deshalb wäre es wünschenswert, eine Methode zur Verfügung zu haben, die breit anwendbar ist und die Zugänglichkeit zu heteroleptischen Iridiumkomplexen erlaubt, insbesondere auch zu einpolymerisierbaren, heteroleptischen Iridiumkomplexen.

[0008] In der Literatur sind weitere Verfahren zur Synthese homoleptischer, ortho-metallierter Iridiumkomplexe beschrieben, die sich auch für die Synthese heteroleptischer Komplexe anpassen lassen: Homoleptische Komplexe können beispielsweise durch Umsetzung von Di-(μ -chloro)tetrakis[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]di-iridium(III) mit Phenylpyridin und der zweifach molaren Menge an Silbertrifluormethansulfonat, bezogen auf das Di-(μ -chloro)tetrakis[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]di-iridium(III), erhalten werden. Nach chromatographischer Aufreinigung erhalten die Autoren Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III) in 75 %iger Ausbeute (M. G. Colombo et al., Inorg. Chem. 1994, 33, 545–550). In Analogie dazu sind auch heteroleptische Komplexe zugänglich, wenn statt Phenylpyridin ein unterschiedlicher Ligand eingesetzt wird (z. B. A. Beeby et al., J. Mater. Chem. 2003, 13, 80–83). Neben der chromatographischen Aufreinigung, die mit Hilfe umweltschädlicher, halogener Kohlenwasserstoffe erfolgt, ist die Verwendung der großen Menge an Silber-salzen nachteilig. Zunächst macht die Verwendung teurer Silberverbindungen die Synthese zusätzlich aufwändig. Des Weiteren liefern verbleibende Spuren von Silberchlorid kolloidales Silber, das sich nur schwer oder überhaupt nicht abtrennen lässt, wodurch das so hergestellte Material für die Anwendung in OLEDs wenig brauchbar wird, da allgemein anerkannt ist, dass hierfür hochreines Material benötigt wird. Außerdem ist diese Syntheseroute allgemein problematisch, da sie gemäß Thompson et al. (WO 01/41512) nur für wenige ausgewählte Liganden gut funktioniert.

[0009] Eine weitere Synthesemöglichkeit geht ebenfalls aus von Di-(μ -chloro)tetrakis[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]di-iridium(III): Dieses wird direkt mit einem weiteren Liganden umgesetzt, wie beispielsweise in EP 1239526 und WO 01/41512 beschrieben. In beiden Fällen ist der zusätzliche Ligand ein β -Diketonat oder eine verwandte Verbindung. Diese Komplexe stellen heteroleptische, ortho-metallierte Verbindungen dar, jedoch keine tris-ortho-metallierten Komplexe. Allerdings sind tris-ortho-metallierte Komplexe auf Dauer zu bevorzugen, da diese vermutlich, ohne damit an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, höhere Stabilitäten und damit höhere Lebensdauern aufweisen als Verbindungen, die β -Diketonate oder ähnliche Liganden enthalten.

[0010] Aus den oben beschriebenen β -Diketonat-haltigen Komplexen sind durch Umsetzung mit einem weiteren Liganden auch tris-ortho-metallierte Iridium-Komplexe zugänglich, wie beispielsweise beschrieben in US 20030162299. Allerdings zeigt diese Methode deutliche Nachteile: Erstens sind relativ viele Schritte nötig, die von Iridium-haltigen Edukten ausgehen (Synthese des verbrückten Iridium-Dimers $[L_2Ir(\mu-Cl)]_2$, Umsetzung mit dem β -Diketonat, anschließend weitere Umsetzung mit einem anderen Liganden). Weiterhin sind die Ausbeuten mit ca. 45 % sehr niedrig, und für die Aufreinigung sind chromatographische Verfahren nötig, was dieses Verfahren für industrielle Anwendungen wenig interessant macht. Insbesondere in Anbetracht der Seltenheit von Iridium ist es wünschenswert, eine ressourcenschonende Methode zur Verfügung zu haben, bei der nur in wenigen Schritten Iridium-haltige Edukte eingesetzt werden und bei der diese Schritte jeweils mit hohen Ausbeuten ablaufen.

[0011] Dihalogenierte, heteroleptische, tris-ortho-metallierte Iridiumkomplexe sind weiterhin zugänglich durch Halogenierung eines entsprechenden homoleptischen Komplexes, wie in WO 02/068435 beschrieben. Allerdings sind durch dieses Verfahren vor allem solche Komplexe leicht zugänglich, deren Liganden auf demselben Ligandensystem basieren. Heteroleptische Komplexe mit unterschiedlichen Ligandensystemen können zwar auch dihalogeniert werden; jedoch fehlt ein spezifischer und guter Zugang zu den entsprechenden heteroleptischen Ausgangsverbindungen.

[0012] Eine weitere Methode, um zu heteroleptischen Iridium-Komplexen zu gelangen, ist beschrieben in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102 23 337.3. Dort werden aus dem verbrückten Iridium-Dimer $[L_2Ir(\mu-Cl)]_2$ homo- und heteroleptische Komplexe gewonnen, indem die Umsetzung des Dimers mit dem Liganden in Gegenwart einer Lewis-Säure durchgeführt wird. Diese Methode ist für eine Vielzahl von Liganden mit gutem Ergebnis anzuwenden. Es fiel jedoch auf, dass bei anderen Liganden die Synthese schlechter oder unter Umständen gar nicht mehr funktionierte bzw. zu Produktgemischen führte. So erhielt man beispielsweise bei der Umsetzung mit Pyridylbenzothiophen das Produkt in einer Reinheit von nur 91 und musste es chromatographisch aufreinigen.

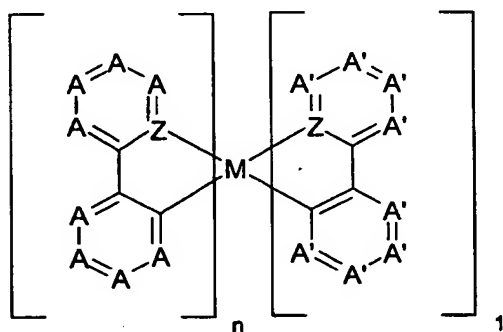
[0013] Auch die Synthese bis-ortho-metallierter, heteroleptischer Palladiumkomplexe ist in der Literatur beschrieben (P. Jolliet et al., Inorg. Chem. 1996, 35, 4883). Hier wird von einem chloro-verbrückten zweikernigen Palladiumkomplex ausgegangen. Dieser wird umgesetzt mit Et_2S zum entsprechenden einkernigen Komplex $[PdL(Et_2S)Cl]$, der dann weiter umgesetzt wird mit dem Lithiumderivat des zweiten Liganden. Allerdings wurden bei dieser Reaktion sehr schlechte Ausbeuten (17 – 26 %) erzielt. Außerdem musste der Komplex chromatographisch aufgereinigt werden, was für die industrielle Anwendung ungeeignet ist, und diese Aufreinigung erfolgte mit gesundheitlich bedenklichen Lösemitteln, wie chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Aufgabenstellung

[0014] Aufgabe dieser Erfindung war also zum einen die Bereitstellung eines breit anwendbaren Verfahrens zur Synthese heteroleptischer Metall-Komplexe. Insbesondere sollte die Bereitstellung einer Vielfalt homo- und heteroleptischer, funktionalisierter, einpolymerisierbarer Komplexe untersucht werden. Ein weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zu finden, das ohne aufwändige Aufreinigung mittels chromatographischer Methoden auskommt.

[0015] Es wurde nun überraschend gefunden, dass solche heteroleptischen Komplexe sehr rein und in guter Ausbeute anfallen, wenn das leicht zugängliche, verbrückte Metall-Dimer $[L_nM(\mu-Y)]_2$ mit einer reaktiven metallorganischen Verbindung eines weiteren Liganden umgesetzt wird. Dabei wurde gefunden, dass dieses Verfahren allgemein sehr gut funktioniert, unabhängig vom eingesetzten Liganden. Nach diesem Verfahren ergibt sich ein weit anwendbarer Zugang zu heteroleptischen Iridium-Komplexen, die Reinheiten über > 99,0 % aufweisen. Bei geeigneter Wahl der Reaktionsparameter, wie Temperatur, Reaktionszeiten und Lösemittel, werden dabei reproduzierbar Produkte in 90 – 95 %iger Ausbeute erhalten, die ohne die Verwendung chromatographischer Methoden durch Umkristallisation aufgereinigt werden können. Insbesondere ist durch diese Methode auch ein einfacher und effizienter Zugang zu dihalogenierten Iridium-Komplexen gegeben, die als Monomere für die Polymerisation genutzt werden können.

[0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (I),



Verbindungen (I)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes Folgendes gilt:

M ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Rh, Ir, Pd oder Pt;

Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N oder P, bevorzugt N;

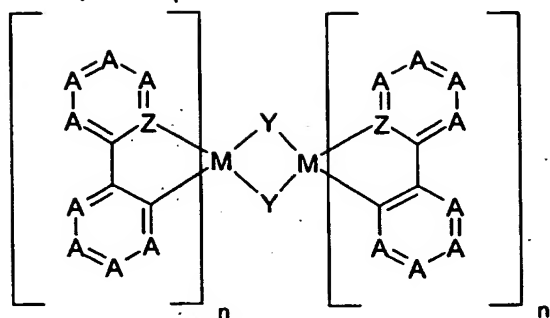
A, A' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, C-H oder C-R bzw.

C-R'; oder aber zwei benachbarte Ringatome A-A bzw. A'-A' stehen bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für S, O, Se oder N-R¹ mit der Maßgabe, dass diese Einheiten nicht mehr als einmal pro Ring auftreten; bevorzugt ist A bzw. A' C-H oder C-R bzw. C-R'; weiterhin bevorzugt sind zwei benachbarte Ringatome A-A bzw. A'-A' gleich S;

R, R' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -CR¹=CR¹-, -C≡C-, -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Arylaminogruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein können, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können; R¹ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

n ist 1 für M = Pd oder Pt und ist 2 für M = Rh oder Ir;

durch Umsetzung einer Verbindung (Ia),



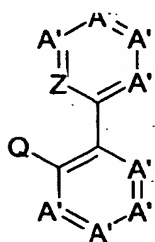
Verbindung (Ia)

worin gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, Br, I, OR¹, R¹COO, SR¹, N(R¹)₂;

und die anderen Symbole und Indizes sind wie für Verbindung (I) definiert,

dadurch gekennzeichnet, dass Verbindung (Ia) mit einer metallorganischen Verbindung (Ib) umgesetzt wird,



Verbindung (Ib)

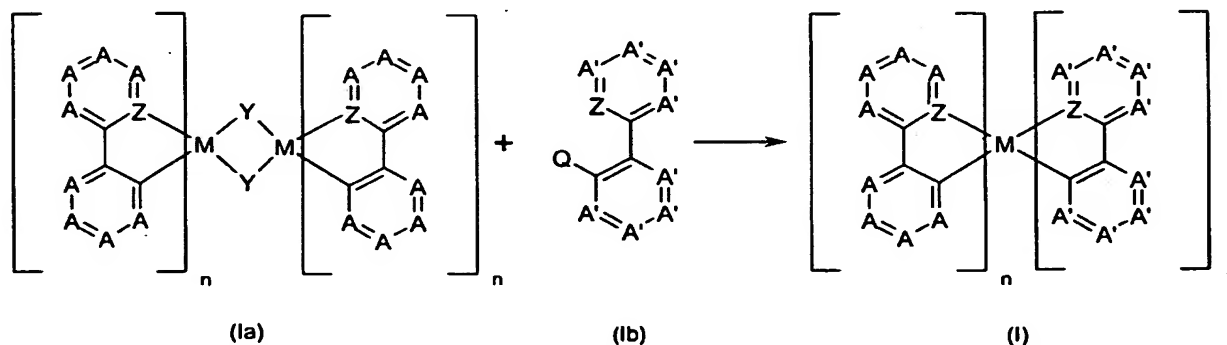
wobei Q für ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder Erdalkalihalogenuid, Trialkylzinn oder Zink oder ein Zinkhalogenid steht und gegebenenfalls noch weitere organische Reste tragen kann und die anderen Symbole und Indizes die unter Verbindung (I) genannte Bedeutung haben.

[0017] Dabei sei besonders hervorgehoben, dass mit diesem Verfahren zwar auch homoleptische Komplexe zugänglich sind, die Besonderheit des Verfahrens jedoch ist, dass es den sauberen Zugang zu heteroleptischen Komplexen erlaubt. Ein heteroleptischer Komplex (Verbindung I) wird dann erhalten, wenn die Liganden in Verbindung (Ia) ungleich dem Liganden sind, der aus Verbindung (Ib) durch Koordination an das Zentralatom entstehen.

[0018] Zweikernige Metallkomplexe, die durch Gruppen Y überbrückt werden, wie Verbindung (Ia), werden im Folgenden als „verbrücktes Metall-Dimer“, bzw. $[L_nM(\mu-Y)]_2$ abgekürzt, wobei L allgemein für einen Liganden der Klasse der Phenylpyridine oder Derivaten, wie oben unter Formel (I) definiert, steht.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch das Schema 1 erläutert.

Schema 1:



[0020] Erfindungsgemäße metallhaltige Edukte sind zweikernige Metallkomplexe, die der Formel (Ia) genü-

gen. Diese sind im Allgemeinen leicht zugänglich. Bevorzugte metallhaltige Edukte sind zweikernige Metallkomplexe, die über Gruppen Y verbrückt sind, wobei Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für F, Cl, Br oder OR¹ steht. Besonders bevorzugte metallhaltige Edukte sind zweikernige Metallkomplexe, die über Gruppen Y verbrückt sind, wobei Y für Cl steht. Die Synthese solcher Verbindungen ist beispielsweise beschrieben in J. Sprouse et al., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6647. Diese Beschreibung ist via Zitat Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

[0021] Erfindungsgemäße metallorganische Verbindungen (Ib) sind Verbindungen, die sich vom gewünschten Liganden dadurch ableiten, dass an das Kohlenstoffatom, das im Komplex an das Zentralatom bindet, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall, Zinn oder Zink gebunden ist, wobei diese gegebenenfalls noch weitere organische Reste, wie beispielsweise Aryl- oder Alkylsubstituenten, oder anorganische Reste, wie beispielsweise Halogenide, tragen können. Dabei sind ausdrücklich auch kovalente Mehrzentrenbindungen zugelassen. Bevorzugte metallorganische Verbindungen sind solche, die in dieser Position ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei Lithium, Natrium oder Magnesium; ganz besonders bevorzugt ist Magnesium. Unter den Magnesium-organischen Verbindungen werden so genannte Grignard-Verbindungen bevorzugt, die neben der Magnesium-Aryl-Bindung noch ein Halogenid tragen, also Verbindungen des Typs Aryl-Mg-Halogenid.

[0022] Das erfindungsgemäße molare Verhältnis von verbrücktem Metall-Dimer, $[L_nM(\mu-Cl)]_2$, Verbindung (Ia), zum metallorganisch funktionalisierten Liganden, Verbindung (Ib), beträgt 1 : 2 bis 1 : 50; bevorzugt ist ein Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 25; besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 10.

[0023] Bevorzugte Reaktionsmedien sind offenkettige oder cyclische Ether, wie z. B. Diethylether, Methyl-tert-butylether, THF, Dioxan, Tetrahydropyran oder ähnliche, Oligo- oder Polyether z. B. Poly(ethylenglycol)-dimethylether, oder auch HMPTA oder offenkettige oder cyclische Dialkylharnstoffe, wie z. B. DMPU oder N,N'-Dimethylethylenharnstoff (1,3-Dimethylimidazolidin-2-on).

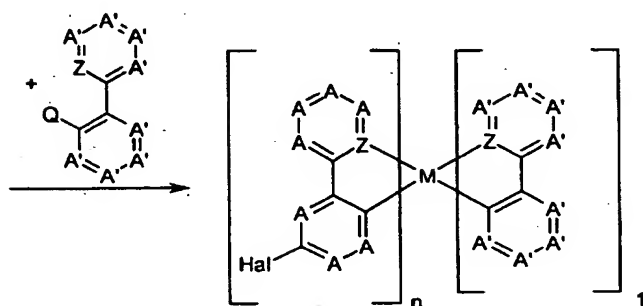
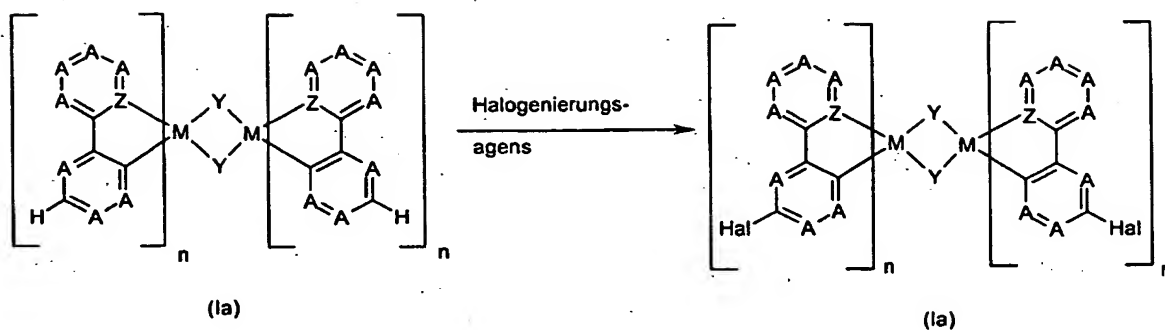
[0024] Erfindungsgemäß wird die Umsetzung in einem Temperaturbereich von -78 °C bis 150 °C, bevorzugt im Bereich von -10 °C bis 70 °C durchgeführt.

[0025] Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 0,5 bis 48 h durchgeführt, bevorzugt innerhalb von 3 bis 24 h. Eine Unterschreitung der genannten Reaktionszeit kann einen unvollständigen Umsatz des eingesetzten metallhaltigen Edukts zur Folge haben, was zu Ausbeuteverlusten und zur Verunreinigung des Produkts führt.

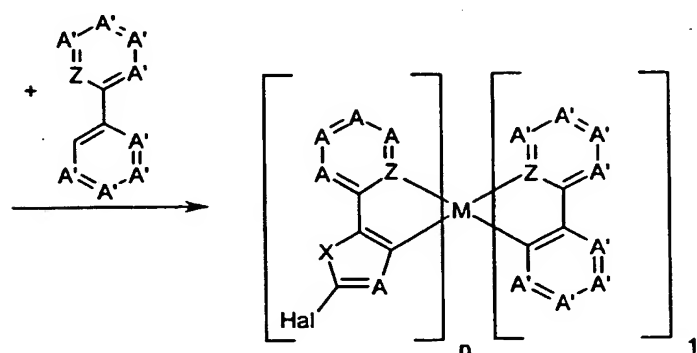
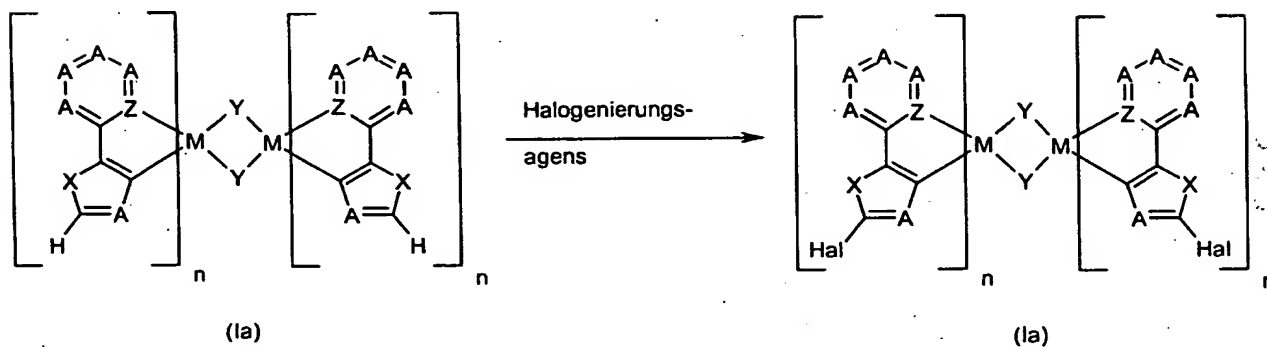
[0026] Das in dieser Erfindung beschriebene Verfahren bietet weiterhin insbesondere den Vorteil, dass eine große Vielfalt heteroleptischer dihalogenierter Komplexe, wie sie beispielsweise als Monomere für Polymerisationen verwendet werden können, einfach und hochrein zugänglich sind.

[0027] Ein weiterer Aspekt dieser Erfindung ist daher ein Verfahren gemäß Schema 2 oder Schema 3 zur Synthese dihalogenierter tris-ortho-metallierter Rhodium- und Iridiumkomplexe bzw. monohalogenierter bis-ortho-metallierter Palladium- und Platinkomplexe, ausgehend vom verbrückten Metall-Dimer $[L_nM(\mu-Y)]_2$, das am Phenylring in para-Position zum koordinierenden C-Atom ein Wasserstoff trägt; diese Position wird im ersten Schritt halogeniert und in einem weiteren Schritt, gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung, mit einem metallorganischen Derivat eines weiteren Liganden umgesetzt. Dabei kann die Grundstruktur des weiteren Liganden gleich oder verschieden der Struktur des ersten Liganden sein.

Schema 2:



Schema 3:



wobei für die verwendeten Symbole und Indizes Folgendes gilt:

M, Z, A, A', R, R', R¹, Q, Y und n haben dieselbe Bedeutung, wie unter Formel (I), (Ia) und (Ib) angegeben;

Hal ist bei jedem Auftreten gleich oder verschiedenen Cl, Br, I;

X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N-R¹, O, S oder Se, bevorzugt S.

[0028] Wie die Halogenierung der verbrückten Metall-Dimere $[L_nM(\mu-Y)]_2$ (erster Schritt in Schema 2 bzw. Schema 3) durchgeführt werden kann, ist beispielsweise in WO 02/060910 bzw. in der nicht offen gelegten Anmeldung DE 102 51 986.2 beschrieben.

[0029] Die metallorganischen Derivate (Ib) des Liganden, der für das Verfahren gemäß Schema 1, Schema 2 und Schema 3 eingesetzt wird, lassen sich leicht nach Methoden erzeugen, wie sie dem Fachmann allgemein geläufig sind. So können diese Verbindungen beispielsweise aus den entsprechenden halogenierten Verbindungen, bevorzugt aus den chlorierten, bromierten oder iodierten Verbindungen, durch Metall-Halogen-Austausch hergestellt werden. Dafür bieten sich beispielsweise Reaktionen mit elementarem Magnesium, Natrium, Lithium oder Zink an, aber auch beispielsweise die Umsetzung mit Alkylolithium-Verbindungen, wie sie dem Fachmann allgemein bekannt sind. Die entsprechenden halogenierten Derivate des Liganden können durch direkte Halogenierung des Liganden erhalten werden, beispielsweise wenn es sich dabei um einen elektronenreichen Heterocyclus handelt. So können beispielsweise Thiophen- oder Benzothiophenhaltige Liganden direkt bromiert werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Halogenfunktionalität bereits in den Vorstufen der Ligandensynthese einzuführen. Beispielsweise kann auf diese Weise aus 2-Brompyridin und 2-Chlorbenzolboronsäure durch Suzuki-Kupplung 2-(ortho-Chlorphenyl)-pyridin synthetisiert werden. Die Chlorgruppe lässt sich dann beispielsweise gegen Magnesium oder Lithium austauschen.

[0030] Die im Stand der Technik beschriebenen Verbindungen der Formel (I) sind bislang nur in Ausbeuten von ca. 50 % und weniger zugänglich gewesen und mussten mittels aufwändiger chromatographischer Methoden, häufig mit umweltschädlichen, halogenierten Lösemitteln, aufgereinigt werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können jedoch Verbindungen (I) in Reinheiten von mehr als 99,0 % erhalten werden, ohne dass chromatographische Verfahren notwendig sind.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil, heteroleptische Iridium-Komplexe in einer großen Bandbreite und einer hohen Reinheit gut zugänglich zu machen. Dabei ist insbesondere hervorzuheben, dass für die Synthese keine Übergangsmetallsalze, wie beispielsweise Silbersalze, eingesetzt werden müssen, die hinterher als Verunreinigung im Metallkomplex verbleiben. Gegenüber dem Verfahren in DE 1022337.3 bietet das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, für eine größere Bandbreite an Liganden sehr gute Ergebnisse zu liefern. Insbesondere bietet dieses Verfahren einen Zugang zu einpolymerisierbaren Iridium-Komplexen, die bisher in diesem Maße und in dieser Vielfalt nicht zugänglich waren. Da Iridium-Komplexe, die kovalent an Polymere gebunden sind, als Ausgangsprodukte für die Weiterentwicklung lichtemittierender Polymere betrachtet werden, stellt das Verfahren, das die Grundbausteine (Monomere) dafür zur Verfügung stellt, einen wichtigen Schritt in diese Richtung dar.

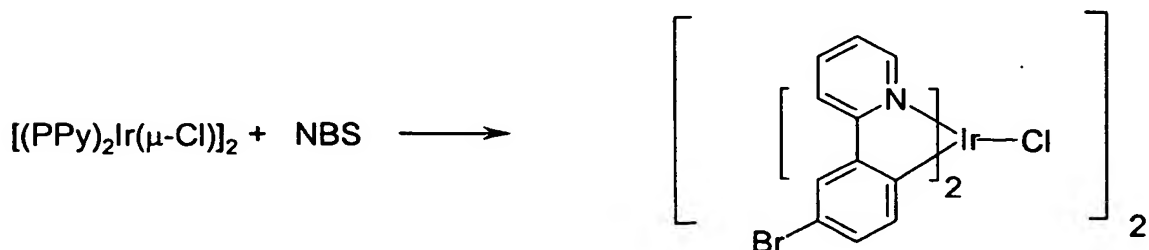
[0032] Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie jedoch auf diese einschränken zu wollen. Dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen und metallorganischen Synthese ist es hiermit ohne weitere erfinderische Tätigkeit möglich, an weiteren Systemen – wie oben beschrieben – die erfindungsgemäßen Umsetzungen durchzuführen.

Ausführungsbeispiel

[0033] Die nachfolgenden Synthesen wurden bis zur Aufarbeitung unter einer trockenen Stickstoff- oder Argonatmosphäre unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Die verwendeten Edukte (Iridium(III)-chlorid \cdot n H_2O und 2-Phenylpyridin, im Folgenden abgekürzt als PPy) wurden bei ABCR kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

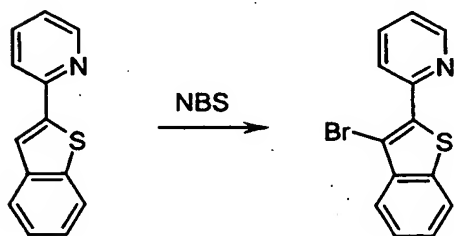
[0034] Folgende Synthesen wurden gemäß der Literatur durchgeführt: [Di-(μ -chloro)-tetrakis[(2-pyridinyl- κ N-phenyl)- κ C]-di-iridium(III)] (im Folgenden abgekürzt als $[(\text{PPy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$) und Derivate dieser Verbindung gemäß J. Sprouse et al., J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 6647; 2-(2'-Pyridyl)-benzothiophen (im Folgenden abgekürzt als BTP) gemäß EP 1191612; und 2-(2'-Chlorphenyl)-pyridin gemäß V. Martinez-Barrasa et al., Org. Lett. 2000, 2, 3933.

Beispiel 1: Bromierung von $[(\text{PPy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$



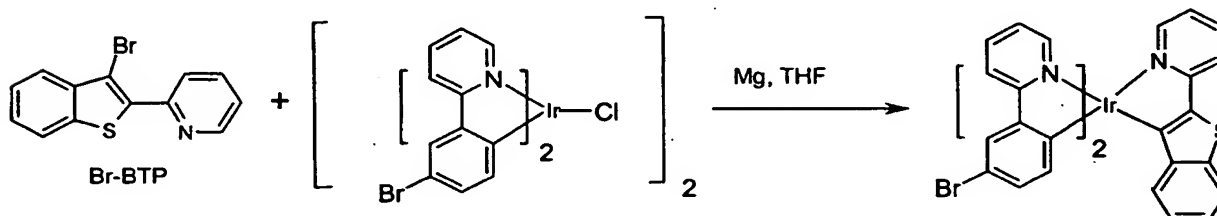
[0035] In einem 1000mL Vierhalskolben mit mechanischem Rührer, Argonüberlagerung und Innenthermometer wurden 11,6 g (10,8 mmol) $[(PPy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$ in 370 mL Dichlormethan gelöst und mit Argon gesättigt. Es wurden 7,7 g (43,1 mmol) N-Bromsuccinimid und 771 mg $FeCl_3$ zugegeben, und die Lösung wurde unter Lichtausschluss über Nacht gerührt. Dann wurden 75 mL EtOH und 45 mL Wasser zugegeben, und das Dichlormethan wurde im Vakuum entfernt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit EtOH und Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 14,9 g (10,7 mmol, 99,4 % d. Th.) des Produktes $[(Br-PPy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$ in einer Reinheit von 99 % gemäß NMR erhalten. Der entsprechende bromierte Ligand wird im Folgenden als Br-PPy abgekürzt. 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$): [ppm] 5,54 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 6,15 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 6,88 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H), 6,95 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 7,52 (t, $J = 5,7$ Hz, 2H), 7,62 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H), 7,97 (s, 2H), 8,03 (s, 2H), 8,05 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H), 8,13 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H), 8,30 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 8,38 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H), 9,51 (d, $J = 5,0$ Hz, 2H), 9,76 (d, $J = 5,4$ Hz, 2H).

Beispiel 2: Synthese von 3-Brom-2-(2'-pyridyl)-benzothiophen

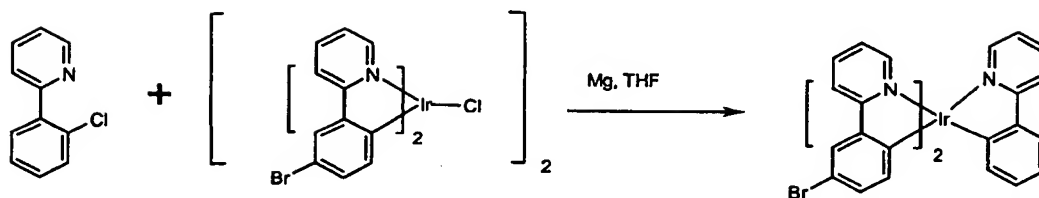


[0036] In einem 250 mL Vierhalskolben mit mechanischem Rührer wurden 2-(2'-Pyridyl)-benzothiophen BTP (4 g, 19 mmol) in 75 mL DMF gelöst. Unter Lichtausschluss wurden 3,55 g (20 mmol) N-Bromsuccinimid zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 100 mL H_2O zugegeben, der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Weitere Aufreinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Ethanol. Es wurden 3,56 g (65 % d. Th.) des Produktes erhalten. 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): [ppm] 7,29 (ddd, $J = 1,0$ Hz, 4,9 Hz, 7,4 Hz, 1H), 7,41–7,48 (m, 2H), 7,81 (td, $J = 1,6$ Hz, 7,4 Hz, 1H), 7,85 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 8,50 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 8,69–8,70 (m, 1H).

Beispiel 3: Synthese von $Ir[(Br-PhPy)_2(BTP)]$



[0037] In einem trockenen 100 mL Dreihalskolben wurden 3-Brom-2-(2'-pyridyl)benzothiophen (Br-BTP) (2,8 g, 9,7 mmol) und 1,2-Dichlorethan (150 μ l, 1,9 mmol) in 50 mL absolutem THF gelöst, in eine Suspension aus 233 mg (9,7 mmol) Magnesium in 3 mL THF getropft und 3 h unter Rückfluss gekocht. In einem trockenen 250 mL Vierhalskolben mit Innenthermometer und Argon-Überlagerung wurden 3 g (2,4 mmol) $[(Br-PPy)_2Ir(\mu-Cl)]_2$ in 190 mL absolutem THF suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Suspension des Iridium-Komplexes wurde die Grignardlösung getropft. Nach 30 min. wurde das Kältebad entfernt, und es wurde über Nacht bei RT gerührt. Die Mischung wurde auf –10 °C gekühlt, und es wurden 20 mL iso-PrOH und H_2O bis zur vollständigen Ausfällung zugegeben. Der Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute betrug 3,91 g (4,6 mmol, 96,2 % d. Th.) bei einer Reinheit von 98,9 % gemäß HPLC. 1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$): [ppm] 6,29 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 6,37 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 6,75 – 6,78 (m, 4H), 6,91–6,94 (m, 2H), 7,02 (dd, $J = 2,0$ Hz, 7,7 Hz, 1H), 7,15 (t, $J = 7,0$ Hz, 1H), 7,50 (td, $J = 1,6$ Hz, 8,0 Hz, 1H), 7,57–7,69 (m, 4H), 7,70–7,82 (m, 6H), 8,04 (d, $J = 5,0$ Hz, 1H).

Beispiel 4: Synthese von $\text{Ir}(\text{Br-PPy})_2(\text{PPy})$ 

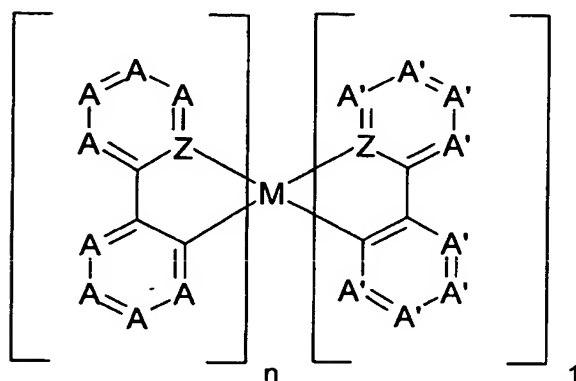
[0038] In einem trockenen 100 mL Dreihalskolben wurden 2-(2'-Chlorphenyl)pyridin (682 mg, 3,6 mmol) und 1,2-Dichlorethan (30 μl , 0,4 mmol) in 20 mL absolutem THF gelöst, mit einer Suspension aus 90 mg (4 mmol) Magnesium in 5 mL THF versetzt und 3 h unter Rückfluss gekocht. In einem trockenen 250 mL Vierhalskolben mit Innenthermometer und Argon-Überlagerung wurden 600 mg (0,5 mmol) $[(\text{Br-PPy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$ in 40 mL absolutem THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung des Iridium-Komplexes wurde die Grignardlösung getropft. Nach 30 min. wurde das Kältebad entfernt, und es wurde über Nacht bei RT gerührt. Die Mischung wurde auf -10 °C gekühlt, und es wurden 5 mL ProOH und H_2O zugegeben. Das ausgefallene Produkt wurde in THF und Dichlormethan gelöst, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgte durch Auskochen aus Heptan. Die Ausbeute betrug 791 mg (0,97 mmol, 97,3 % d. Th.) bei einer Reinheit von 99,4 % gemäß HPLC. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): [ppm] 6,27 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 6,44 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H), 6,76 (q, $J = 7,4$ Hz, 2H), 6,90–6,92 (m, 3H), 6,95–7,04 (m, 3H), 7,49 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,54 – 7,58 (m, 2H), 7,64 (td, $J = 1,4$ Hz, 7,4 Hz, 1H), 7,72–7,78 (m, 5H), 7,90 (d, $J = 5,4$ Hz, 1H), 7,94 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 8,07 (d, $J = 6,1$ Hz, 1H).

Beispiel 5: Vergleichsbeispiel

[0039] Die Synthese der Zielstruktur aus Beispiel 3 wurde wiederholt mit dem Verfahren, das in DE 102 23 337.3 als nächst liegender Stand der Technik beschrieben ist. Dafür wurde $[(\text{Br-PPy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2]$ (2,93 g, 2,5 mmol) umgesetzt mit 25 Äquivalenten BTP (2,11 g, 10 mmol) unter Zusatz von 0,73 g (5,5 mmol) Aluminium(III)chlorid in 75 mL Dekalin. Die Reaktionsmischung wurde 48 h bei 180 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf eine Mischung aus 300 mL Ethanol und 300 mL 1M Salzsäure gegossen. Es wurde 5 min. gerührt, dann wurde der feinkristalline Niederschlag über eine Glasfilternutsche (P4) abgesaugt, mit Ethanol/Wasser (1:1) und Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 3,14 g (74 % d. Th.) bei einer Reinheit von 91 %. Das Produkt musste chromatographisch (Silica, Hexan : Ethylacetat 6 : 1) von Zersetzungsprodukten abgetrennt werden, die nicht näher charakterisiert wurden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen (I),



Verbindung (I)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes Folgendes gilt:

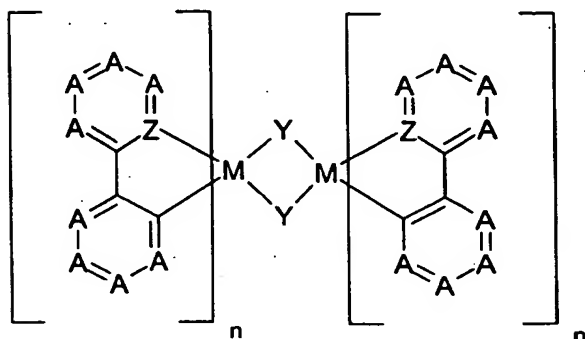
M ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Rh, Ir, Pd oder Pt;

Z ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N oder P;

A, A' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, C-H oder C-R bzw. C-R'; oder aber zwei benachbarte Ringatome A-A bzw. A'-A' stehen bei jedem Auftreten gleich oder verschieden für S, O, Se oder N-R' mit der Maßgabe, dass diese Einheiten nicht mehr als einmal pro Ring auftreten;

R, R' ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -CR¹=CR¹-, -C≡C-, -O-, -S-, -NR¹-, oder -CONR¹ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Heteroaryl-, Aryloxy- oder Arylaminogruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein können; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können; R¹ ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

n ist 1 für M = Pd oder Pt und ist 2 für M = Rh oder Ir; durch Umsetzung einer Verbindung (Ia);



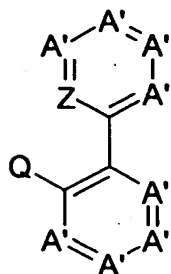
Verbindung (Ia)

worin gilt:

Y ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, Br, I, OR¹, R¹COO, SR¹, N(R¹)₂;

die weiteren Symbole und Indizes sind wie für Verbindung (I) definiert,

dadurch gekennzeichnet, dass Verbindung (Ia) mit einer metallorganischen Verbindung (Ib)



Verbindung (Ib)

umgesetzt wird

wobei Q für ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder Erdalkalihalogenuid, Trialkylzinn oder Zink oder ein Zinkhalogenid steht, das gegebenenfalls noch mit weiteren organischen Gruppen substituiert sein kann, und die weiteren Symbole und Indizes die für Verbindung (I) genannte Bedeutung haben.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass metallhaltige Edukte zweikernige Metallkomplexe der Formel (Ia) sind, in denen Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, Br oder OR¹ bedeutet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und / oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Q ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall bzw. Erdalkalihalogenuid darstellt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Q für Lithium, Natrium oder Magnesium bzw. ein Magnesiumhalogenid steht.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Q für Magnesium bzw. ein Magnesiumhalogenid steht.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das mo-

lare Verhältnis von verbrücktem Metall-Dimer $[L_n M(\mu-Y)]_2$, Verbindung (Ia), zum metallorganisch funktionalisierten Liganden, Verbindung (Ib) 1 : 2 bis 1 : 50 beträgt.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösemittel offenkettige oder cyclische Ether, offenkettige oder cyclische Dialkylharnstoffe oder HMPTA verwendet werden.

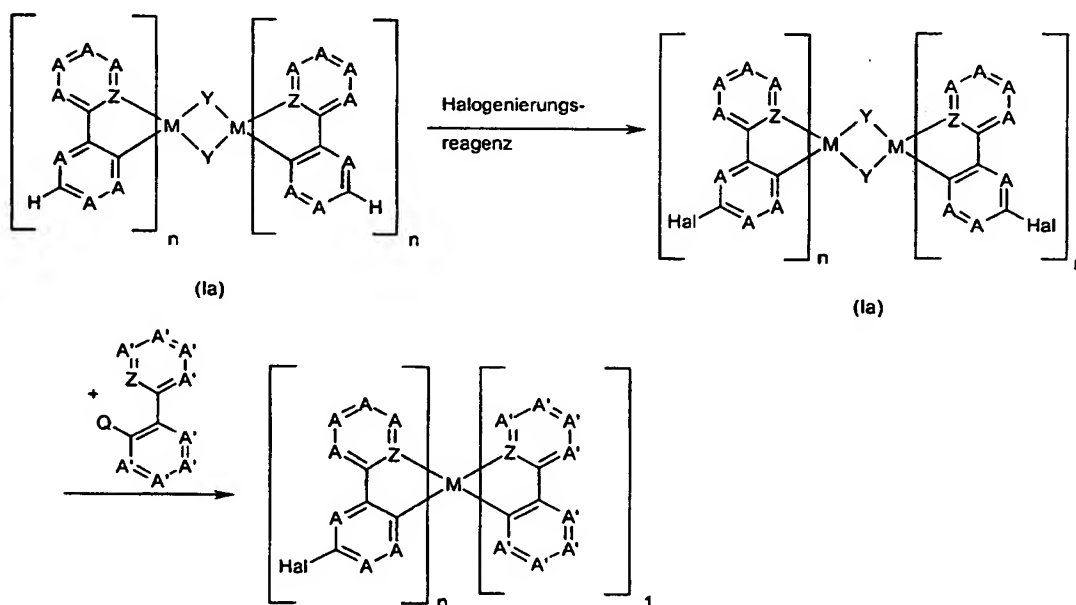
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem Temperaturbereich von -78°C bis 150°C durchgeführt wird.

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion innerhalb von 0,5 bis 48 h durchgeführt wird.

10. Verfahren zur Synthese dihalogener tris-ortho-metallierter Rhodium- und Iridiumkomplexe oder monohalogener bis-ortho-metallierter Palladium- und Platinkomplexe, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Reaktionsschritt ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 verwendet wird.

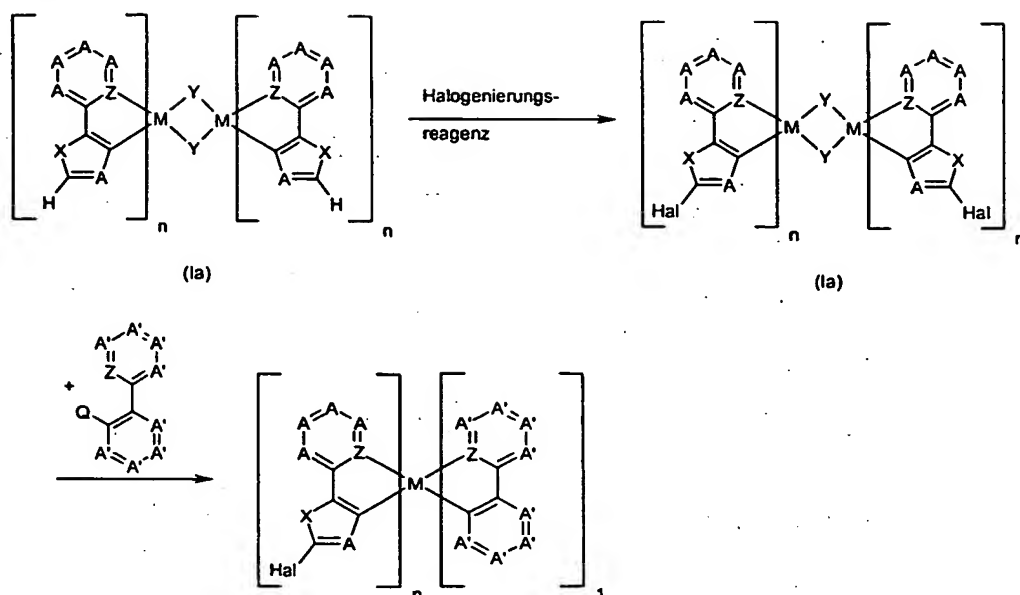
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es gemäß Schema 2

Schema 2:



oder Schema 3

Schema 3:



durchgeführt wird, wobei die verwendeten Symbole und Indizes M, Z, A, A', R, R', R', Q, Y und n dieselbe Bedeutung, wie in Anspruch 1 definiert haben und
 Hal ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Cl, Br, I;
 X ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N-R', O, S oder Se.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

THIS PAGE BLANK (USPTO)